

51

Int. Cl.:

C 07 c, 121/40

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 21

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 027 502

Aktenzeichen: P 20 27 502.9

Anmeldetag: 29. Mai 1970

Offenlegungstag: 9. Dezember 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Cyanacrylsäureestern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Schering AG, 1000 Berlin und 4619 Bergkamen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Imöhl, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 4750 Unna;  
Borner, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 4628 Altlünen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

2 027 502

### Verfahren zur Herstellung von Cyanacrylsäureestern

Monomere Cyanacrylsäureester werden bekanntlich durch Depolymerisation der Polycyanacrylsäureester hergestellt. Für die Herstellung der Polycyanacrylsäureester sind eine Vielzahl von Herstellungsverfahren, die fast ausschließlich auf der Umsetzung von Cyansäureestern mit Formaldehyd basieren, bekannt. Herstellungsvorschriften findet man z.B. in den US-Patentschriften 2 467 927, 2 721 858, 2 763 677.

Nach den bisher beschriebenen Verfahren zur Depolymerisation der Polycyanacrylsäureester wird das Polymerprodukt durch Erhitzen in einem Reaktionskessel bei niedrigem Druck in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren zur Depolymerisation gebracht. Als Inhibitoren werden vorzugsweise Substanzen verwendet, die sowohl die ionische als auch die radikalische Polymerisation der monomeren Cyanacrylsäureester verhindern.

Derartige Substanzen sind z.B. Phosphorpentoxyd, Polyphosphorsäuren, Antimonpentoxyd, Pikrinsäure, Hydrochinon, t-Butylbrenzkatechin, Meta-phosphorsäure, Maleinsäureanhydrid, Eisen-III-chlorid u.a. Saure Gase wie z.B. Schwefeldioxyd, Stickstoffdioxyd, Fluorwasserstoff oder neuerdings auch Sultone und Anthrachinondispersionsfarbstoffe sind als Polymerisationsinhibitoren bekannt.

Während des Depolymerisationsprozesses wird die Temperatur langsam und kontinuierlich erhöht, bis kein monomeres Material mehr abdestilliert. Selbst bei kleineren Ansätzen zieht sich die Zersetzung über einen längeren Zeitraum hin.

In der US-Patentschrift 2 756 251 ist gezeigt worden, daß sich die Depolymerisation von Polycyanacrylsäureestern ohne Zusatz einer inerten Flüssigkeit nur in Mengen von maximal 100 g mit brauchbaren Ausbeuten durchführen läßt. Eine Vergrößerung des

Depolymerisationsansatzes führt zu einer überaus starken Ausbeuteverminderung. Eine gewisse Verbesserung des Depolymerisationsablaufs konnte zwar durch die Mitverwendung von tertiären Estern der Phosphorsäure erzielt werden, es blieben aber nach wie vor eine Reihe von Problemen bestehen.

So bleibt z.B. im Depolymerisationsgefäß nach der Zersetzung eine größere Menge teer- und koksartiger Rückstände zurück, da die Zersetzung der Polycyanacrylate nicht mit quantitativer Ausbeute verläuft. Diese Rückstände werden durch die im Depolymerisationsansatz befindlichen Mengen an Inhibitoren wie Phosphor-pentoxyd und Hydrochinon noch zusätzlich vergrößert. Es ist deswegen notwendig, nach jeder Depolymerisation die Rückstände im Depolymerisationskessel mit aufwendigen Reinigungsmethoden zu beseitigen.

Wegen der großen Empfindlichkeit der monomeren Cyanacrylsäure-ester gegenüber Verunreinigungen muß die Säuberung der Depolymerisationsapparatur äußerst sorgfältig durchgeführt werden. Durch diese kostspieligen Arbeiten wird die Wirtschaftlichkeit des gesamten Herstellungsprozesses in Frage gestellt.

Ein weiterer Nachteil beim üblichen Herstellungsprozeß ist der Einschluß von noch nicht depolymerisiertem Produkt durch die Depolymerisationsrückstände. Auch die Durchmischung des Reaktionsproduktes und somit die Wärmeübertragung wird durch die teerartigen Rückstände erheblich erschwert. Eine gleichmäßige Temperatur läßt sich im Reaktionsgemisch nicht erreichen, eine hohe Temperaturbeanspruchung des gesamten Depolymerisationsansatzes über einen langen Zeitraum ist unumgänglich. Erwartungsgemäß ist darum bei den nach den bisherigen Herstellungsverfahren erhaltenen Endprodukten die Gleichförmigkeit und die Reinheit und somit die Stabilität starken Schwankungen unterworfen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Cyanacrylsäure-

estern durch Depolymerisation von Polycyanacrylsäureestern unter Erhitzen von Gemischen aus Polycyanacrylsäureestern, Polymerisationsinhibitoren und einer inerten hochsiedenden Flüssigkeit, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Depolymerisation kontinuierlich bei Temperaturen von 150 - 250°, vorzugsweise 180 - 240° C, und einem Vakuum von 0,5 - 40 Torr, vorzugsweise 0,5 - 15 Torr, in einer Vorrichtung durchgeführt wird, bei der das Reaktionsgemisch im Reaktionsraum in einer Schichtdicke bis zu 5 cm, vorzugsweise bis zu 2 cm, vorliegt, und bei der die Depolymerisationsrückstände laufend aus dem Reaktionsraum abgeführt werden und wobei der Cyanacrylsäureester in einer gekühlten Vorlage gesammelt wird.

Überraschend bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Geschwindigkeit, mit der das polymere Produkt depolymerisiert wird. Während man nach den bisher üblichen Verfahren selbst bei kleineren Ansätzen das Reaktionsgemisch längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzen muß, kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Depolymerisation bei äußerst kurzen Verweilzeiten und dementsprechend kurzer Temperaturbeanspruchung des Reaktionsgemisches mit sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden. Die sonst auftretenden Schwierigkeiten hinsichtlich der Wärmeübertragung entfallen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, da das Reaktionsgemisch in der Reaktionszone leicht auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann.

Die Gleichförmigkeit und die Reinheit der Endprodukte werden durch das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls wesentlich verbessert, wodurch die Stabilität und die Qualität der Produkte günstig beeinflußt wird. Auch die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber den bisher bekannten Verfahren wesentlich erhöht worden, da die häufigen Unterbrechungen des Depolymerisationsprozesses zwecks Säuberung der Depolymerisationsanlage entfallen.

Als Apparaturen für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich

alle Vorrichtungen, die aufheizbare und evakuierbare Reaktionszonen besitzen und einen kontinuierlichen Durchsatz des Reaktionsgemisches in einer Schichtdicke bis zu 5 cm unter laufender Beseitigung der Depolymerisationsrückstände zulassen.

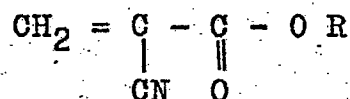
Als besonders geeignet haben sich Anordnungen erwiesen, die in der Art eines Dünnschichtverdampfers oder als Überlaufsystem ausgebildet sind (siehe Abb. 1 und 2).

Bei der in der Abb. 1 skizzierten Apparatur wird eine Dispersion von Polycyanacrylsäureester und Inhibitoren (z.B. Phosphor-pentoxyd und Hydrochinon) in einer hochsiedenden inerten Flüssigkeit wie z.B. Trikresylphosphat in dem Gefäß (1) unter ständigem Rühren auf Vorrat gehalten, von dort mittels einer Dosierpumpe (2) in die auf Temperaturen von 150 - 250°C, vorzugsweise 180 - 240°C, aufgeheizte Reaktionszone (3) eingespeist und durch schnell drehende Wischerblätter gleichmäßig in Form eines Filmes über das Reaktionsrohr verteilt. Der sich abspaltende Cyanacrylsäureester wird bei einem Vakuum von 0,5 - 40 Torr über Kopf abdestilliert und gelangt über einen Kühler (6) in die gekühlten Vorlagen (8 oder 9). Die Depolymerisationsrückstände fließen zusammen mit der inerten Flüssigkeit kontinuierlich in eine Sammelvorlage (4), aus der sie jederzeit ohne Unterbrechung des Depolymerisationsprozesses abgelassen werden können. Der genaue Aufbau der Apparatur ist aus dem Fließbild (Abb. 1) ablesbar.

Die Überlaufvorrichtung, die in Abb. 2 skizziert ist, wurde aus üblichen Laborgeräten zusammengebaut. Durch die Dosierpumpe wird die Dispersion aus Polycyanacrylat, Inhibitoren und einer inerten, hochsiedenden Flüssigkeit in den Kolben A eingespeist. Der Kolben A ist bis ca. 1 - 2 cm unterhalb des Überlaufs mit Wood'schem Metall gefüllt, so daß sich auf der Metalloberfläche nur eine dünne Schicht der Dispersion ansammeln kann, (Bei einer technischen Apparatur kann man natürlich auf das Wood'sche Metall verzichten und durch entsprechende Formgebung des Reaktionsgefäßes die gleichen Verhältnisse erzielen). Auf dem

Metall, das auf eine Temperatur von vorzugsweise 180 - 240° erhitzt wird, findet eine schnelle Depolymerisation der Polycyanacrylate statt. Die Rückstände, die bei der Depolymerisation anfallen, werden zusammen mit der inerten Flüssigkeit durch neu hinzuströmendes Material verdrängt und über ein beheiztes Rohr in die Vorlage B geleitet, aus der die Rückstände abgelassen werden können. Der gebildete monomere Cyanacrylsäureester wird in der Vorlage C kondensiert, aus der er von Zeit zu Zeit entnommen wird.

Nach dieser Depolymerisations-Methode können Cyan-acrylsäureester der allgemeinen Formel



hergestellt werden,

worin R einen Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest mit jeweils 1 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Die bei der Depolymerisation verwendbaren Inhibitoren oder inerten Lösungsmittel sind bekannt und bereits bei der Beschreibung des Standes der Technik erörtert worden.

#### Herstellung des Polycyanacrylsäureesters

Die Herstellung des Polycyanacrylsäureesters ist nicht Gegenstand der Erfindung, sie kann z.B. wie folgt durchgeführt werden.

In ein Reaktionsgefäß, das mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter ausgestattet ist, werden 1038 g Paraformaldehyd, 3430 g Methanol und 19 g Piperidin auf Siedetemperatur des Methanols erhitzt. Dann läßt man den Cyanessigsäuremethylester in kleinen Portionen in das Reaktionsgemisch einlaufen. Die Heizung kann dabei abgestellt werden, da die Reaktion unter starker Wärme-

tönung abläuft. Nach Zugabe des gesamten Cyanessigesters (3428 g) wird die Mischung noch weitere 2 Stunden auf ca. 70° gehalten. Anschließend gießt man die noch heiße Lösung in flache Schalen. Nach wenigen Minuten fällt der Polycyanacrylsäuremethylester aus, so daß das überstehende Methanol-Wasser-Gemisch abgegossen werden kann. Nach dem Abgießen des Methanols wird der Polycyanacrylsäuremethylester bei 70° unter Vakuum getrocknet, bis der Wassergehalt unter 0,3 % liegt.

### Beispiel 1

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 2 dargestellt. Durch die Dosierpumpe (P) werden pro Stunde 450 g einer Dispersion aus 1700 Tl. Polycyanacrylsäuremethylester, 42,5 Tl. Phosphorpentoxyd, 42,5 Tl. Hydrochinon in 2465 Tl. Trikresylphosphat in ein mit Wood'schem Metall (W) beschickten 4 l-Kolben (A) eingebracht. Das Metall ist auf 220° C aufgeheizt, das Überlaufrohr (E) auf 200° C. Bei einem Vakuum von 3 Torr destilliert der durch Depolymerisation entstandene Cyanacrylsäuremethylester in die auf -8° C gekühlte Vorlage (C). Die Depolymerisationsrückstände laufen zusammen mit dem Trikresylphosphat über das Rohr (E) in die auf 200° C geheizte Vorlage (B), aus der sie von Zeit zu Zeit über die Vorlage (B<sub>1</sub>) abgelassen werden. Während des Prozesses wird über eine Kapillare ständig eine geringe SO<sub>2</sub>-Menge in die Apparatur eingeleitet. Aus der Vorlage (C) kann der Cyanacrylsäuremethylester durch Überhebern in den Kolben (F) entnommen werden.

Nach Destillation des Rohmonomeren erhält man reinen Cyanacrylsäuremethylester in einer Ausbeute von 115 g/Stunde = 64 % d.Th.

### Beispiel 2

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Durch die Dosierpumpe (2) werden pro Stunde 1,8 kg einer Dispersion aus 1700 Tl. Polycyanacrylsäuremethylester, 42,5 Tl. Phosphorpentoxyd, 42,5 Tl. Hydrochinon in 2465 Tl. Trikresylphosphat in die mit einem Rotor ausgestattete, auf 220° C aufgeheizte Reaktionszone gefördert. Der Durchmesser des Reaktionsrohres (3) beträgt 50 mm, die Länge des Reaktionsrohres 1,20 m. Bei einem Vakuum von 7 Torr destilliert der monomere Cyanacrylsäuremethylester ab und gelangt über den Kühler (6) je nach Stellung des Dreiwegehahns (7) in die Vorlage (8) oder in die Vorlage (9). Kühler (6), Vorlagen (8 und 9) und alle Verbindungen zwischen Kühler, Vorlagen und Abscheider (10) sind auf eine Temperatur von -8° C gebracht.



P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Cyanacrylsäureestern durch Depolymerisation von Polycyanacrylsäureester unter Erhitzen von Gemischen aus Polycyanacrylsäureestern, Polymerisationsinhibitoren und einer inerten hochsiedenden Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß die Depolymerisation kontinuierlich bei Temperaturen von 150 - 250° C, vorzugsweise 180 - 240° C, und einem Vakuum von 0,5 - 40 Torr, vorzugsweise 0,5 - 15 Torr, in einer Vorrichtung durchgeführt wird, bei der das Reaktionsgemisch im Reaktionsraum in einer Schichtdicke bis zu 5 cm, vorzugsweise bis zu 2 cm, vorliegt, und bei der die Depolymerisationsrückstände laufend aus dem Reaktionsraum abgeführt werden und wobei der Cyanacrylsäureester in einer gekühlten Vorlage gesammelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung in der Art eines Dünnschichtverdampfers ausgebildet ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung als beheiztes Überlaufsystem ausgebildet ist.

9

Leerseite

11

2027502

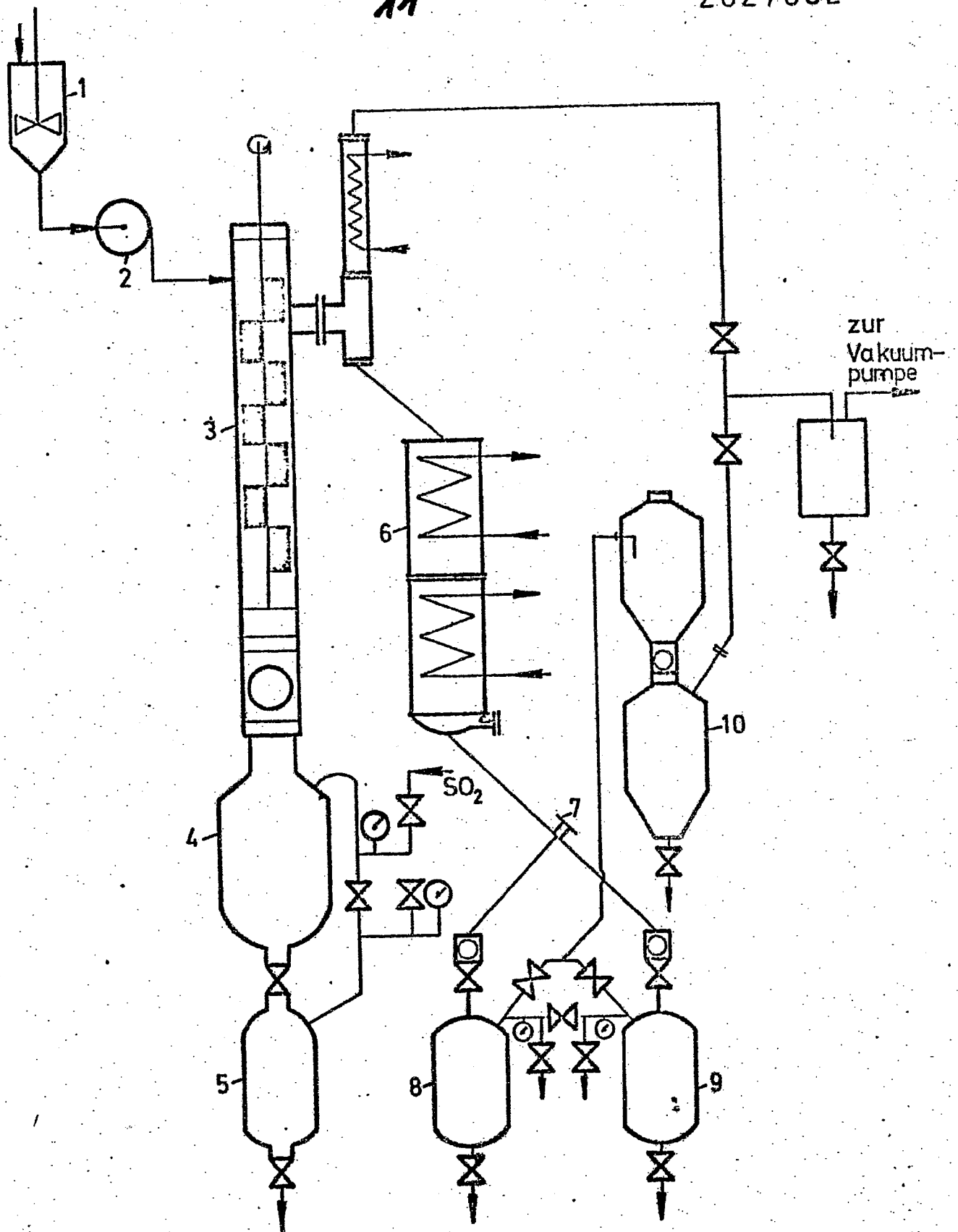


Abbildung 2

